

## 明 細 書

### ポリアセタール樹脂組成物

### 技術分野

- [0001] 本発明は、ホルムアルデヒド発生が著しく抑制され、成形加工性に優れるとともにブルーミングを抑制できるポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに前記樹脂組成物で形成された成形品に関する。

### 背景技術

- [0002] ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧用部品、医用部品などの分野において広く利用されている。しかし、用途の拡大及び多様化に伴って、より優れた品質を有するポリアセタール樹脂が求められている。
- [0003] ポリアセタール樹脂に要求される特性としては、押出又は成形工程などの加工工程における機械的強度が低下しないこと、金型への付着物(モールドデポジット)が発生しないこと、長期加熱条件下(ヒートエージング)における機械的物性が低下しないこと、成形品のシルバーストリークやボイドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。これらの強度や物性の低下、及び成形不良をもたらす重要因子の1つとして、加熱時のポリマーの分解が挙げられる。特に、ポリアセタール樹脂は、その化学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカリ性条件下では容易に分解されやすい。そのため、ポリアセタール樹脂の本質的な課題として、熱安定性が高く、成形加工過程又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を抑制することが挙げられる。ホルムアルデヒドは化学的に活性であり、酸化によりギ酸となり耐熱性に悪影響を及ぼしたり、電気・電子機器の部品などに用いると、金属製接点部品が腐蝕したり有機化合物の付着により変色し、接点不良を生じる。さらにホルムアルデヒド自体が、部品組立工程での作業環境や最終製品の使用周辺の生活環境を汚染する。
- [0004] 化学的に活性な末端を安定化するため、ホモポリマーについては、重合体の末端をアセチル化などによりエステル化する方法、コポリマーについては、重合時にトリオ

キサンと環状エーテル、環状ホルマールなどの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とする方法などが知られている。しかしながら、加熱時にはポリマーの主鎖部分での解裂分解も起こり、その防止には、上記処理のみでは対処できず、実用的には安定剤(酸化防止剤、その他の安定剤など)の添加が必須とされている。

[0005] しかし、安定剤を配合しても、ポリアセタール樹脂の分解を完全に抑制することは困難であり、実際には組成物を調製するための押出や成形工程での溶融加工の際、押出機や成形機のシリンダー内で熱や酸素の作用を受け、主鎖の分解や十分に安定化されていない末端からホルムアルデヒドが発生し、押出成形加工時に作業環境を悪化させる。また、長時間にわたり成形を行なうと、金型に微粉状物、タール状物が付着し(モールドデポジット)、作業効率を低下させるとともに、成形品の表面状態を低下させる最大要因の1つとなっている。さらに、ポリマー分解により機械的強度が低下し、樹脂が変色する。このような点から、ポリアセタール樹脂については、より効果的な安定化処方を求めて多大な努力が続けられている。

[0006] ポリアセタール樹脂に添加する酸化防止剤としては、立体障害を有するフェノール化合物(ヒンダードフェノール)、立体障害を有するアミン化合物(ヒンダードアミン)が知られており、その他の安定剤として、メラミン、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機又は無機酸塩など知られている。また、通常、酸化防止剤は他の安定化剤と組み合わせて用いられる。しかし、このような添加剤を用いても、ポリアセタール樹脂の成形品から発生するホルムアルデヒドを抑制することは困難である。

[0007] 米国特許第3152101号公報(特許文献1)には、ポリアセタールコポリマーとジカルボン酸ジヒドラジド(炭素数3-10の脂肪族ジカルボン酸ジヒドラジド、アリーレンジカルボン酸ジヒドラジドなど)とを含む組成物が開示されている。しかし、このような短鎖脂肪族カルボン酸ヒドラジドを用いると、ある程度は、熱安定性が向上し、ホルムアルデヒドの発生を抑制できるものの、成形性が低く、モールドデポジットが発生したり、成形品からカルボン酸ヒドラジドの染み出しが起こる。また、この文献には、どのようなアリーレンジカルボン酸ジヒドラジドを使用すれば樹脂組成物の熱安定性が改善されるか具体的に開示されていない。さらに、単環式芳香族カルボン酸ヒドラジド類を用

いても、モールドデポジット及び染み出しを十分抑制できない。

特許文献1: 米国特許第3152101号公報(第1欄及び第3欄)

## 発明の開示

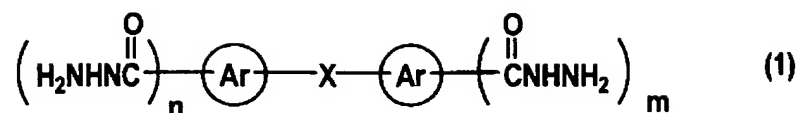
### 発明が解決しようとする課題

- [0008] 従って、本発明の目的は、ポリアセタール樹脂の熱安定性、押出加工時及び成形加工時の熔融安定性を改善できる樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形品を提供することにある。
- [0009] 本発明の他の目的は、少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、作業環境を改善できるポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形品を提供することにある。
- [0010] 本発明のさらに他の目的は、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制して、金型への分解物などの付着、成形品からの分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制できるとともに成形品の品質を向上し、成形性を改善できるポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形品を提供することにある。
- [0011] 本発明の別の目的は、ポリアセタール樹脂及び成形品からのホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制するとともに、耐候(光)性、耐衝撃性、摺動性などの物性が改善されたポリアセタール樹脂組成物及び成形品を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者は、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、ポリアセタール樹脂の安定剤に関して一連のカルボン酸ヒドラジド化合物の探索検討を行なった結果、多環式芳香族カルボン酸ヒドラジド化合物がポリアセタール樹脂の成形品から発生するホルムアルデヒドを顕著に抑制する効果を有し、且つ成形品からの染み出しが大幅に改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0013] すなわち、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と、カルボン酸ヒドラジドとで構成されており、前記カルボン酸ヒドラジドは、置換基(ヒドロキシル基など)を有していてもよい多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドである。前記カルボン酸ヒドラジドは、(i)縮合多環式芳香族カルボン酸ヒドラジド、(ii)下記式(1)

[0014] [化1]



(式中、Arは芳香族炭化水素環を示し、Xは直接結合、アルキレン基、(チオ)エーテル基、カルボニル基、スルホキシド基、スルホン基、又は二価の芳香族性基を示し、mは1〜4の整数を示し、nは0〜4の整数を示す)

で表されるポリアリールカルボン酸ヒドラジド、及び(iii)これらに対応するオキシカルボン酸ヒドラジドから選択された少なくとも一種で構成されていてもよい。前記カルボン酸ヒドラジドは、(i)縮合多環式C<sub>10-40</sub> アレーン-カルボン酸ヒドラジド、(ii)式(1)においてXが直接結合、直鎖又は分岐C<sub>1-10</sub> アルキレン基、(チオ)エーテル基、カルボニル基、スルホキシド基、又はスルホン基であるビスC<sub>6-14</sub> アリール-カルボン酸ヒドラジド、及び(iii)これらに対応するオキシカルボン酸ヒドラジドなどであってもよい。前記カルボン酸ヒドラジドの割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001〜20重量部程度であってもよい。

[0015] 前記ポリアセタール樹脂組成物は、さらに、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候(光)安定剤、耐衝撃性改良剤、摺動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択された少なくとも一種を含んでもよい。酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤及び耐候(光)安定剤としては、実質的に分子内にエステル結合を含有しないものを用いてもよい。なお、本発明の樹脂組成物は、実質的にリン系難燃剤を含有しなくても耐熱安定性を改善することもできる。

[0016] 本発明には、ポリアセタール樹脂と、前記多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドとを押出機を用いて熔融混合する方法において、少なくとも前記多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドを押出機のサイドフィードロからフィードして混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法、及び前記ポリアセタール樹脂組成物で形成されている成形品も含まれる。前記成形品は、電気・電子部品(電気及び／又は電子部品)、建材・配管部品(建材及び／又は配管部品)、生活・化粧品用部品(生活及び／又は化粧品用部品)、あるいは医用部品であってもよい。

## 発明の効果

- [0017] 本発明では、ポリアセタール樹脂に多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドを添加するので、ポリアセタール樹脂の熱安定性、押出加工時及び成形加工時の熔融安定性を改善できる。また、少量の前記カルボン酸ヒドラジドを添加するだけで、ホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、周辺環境(作業環境、使用環境など)を大幅に改善できる。さらに、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制でき、金型への分解物などの付着(モールドデポジット)、成形品からの分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制できるとともに成形品の品質を向上し、成形性を改善することもできる。また、他の添加剤(耐候(光)安定剤、耐衝撃性改良剤、摺動性改良剤、着色剤、充填剤など)を添加すると、ポリアセタール樹脂及び成形品からのホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制することができるとともに、耐候(光)性、耐衝撃性、摺動性などの物性が改善されたポリアセタール樹脂組成物及び成形品を提供することもできる。

## 発明の詳細な説明

- [0018] 本発明の樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドとで構成されている。

- [0019] (ポリアセタール樹脂)

ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基( $-\text{OCH}_2-$ )を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー又はポリオキシメチレン(例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」;旭化成工業(株)製、商品名「テナック4010」など)、オキシメチレン単位とコモノマー単位とを含有するポリアセタールコポリマー(例えば、ポリプラスチックス(株)製、商品名「ジュラコン」など)が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2〜6程度(好ましくは炭素数2〜4程度)のオキシアルキレン単位(例えば、オキシエチレン基( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ )、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など)が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、0.01〜20モル%、好ましくは0.03〜15モル%(例えば、0.05〜10モル%)、さらに好ましくは0.1〜10モル%程度の範囲から選択できる。

[0020] ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー（例えば、特公平2-24307号公報記載のコポリマー、旭化成工業(株)製、商品名「テナックLA」「テナックLM」など）、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化、イソシアネート化合物とのウレタン化、エーテル化などにより安定化してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、溶融成形可能であればよい。ポリアセタール樹脂の分子量は特に制限されず、例えば、重量平均分子量5,000〜500,000、好ましくは10,000〜400,000程度である。

[0021] 前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキサンオキシド、シクロヘキセンオキシド、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。さらには、共重合成分として、アルキル又はアリールグリシジルエーテル（例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ナフチルグリシジルエーテルなど）、アルキレン又はポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル（例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテルなど）、アルキル又はアリールグリシジルアルコール、環状エステル（例えば、 $\beta$ -プロピオラクトンなど）及びビニル化合物（例えば、スチレン、ビニルエーテルなど）を使用することもできる。

[0022] （カルボン酸ヒドラジド）

本発明の特色は、多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドを添加することにより、ポリアセタール樹脂の加工安定性を著しく向上させ、ホルムアルデヒドの発生を著しく抑制する点にある。多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドは、多環式芳香族モノカルボン酸

モノヒドラジドであってもよく、多環式芳香族ポリカルボン酸モノ又はポリヒドラジド(例えば、ジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、トリカルボン酸モノ乃至トリヒドラジドなど)であってもよい。

[0023] 多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドは、単環式の芳香族性炭化水素(ベンゼン環など)を、分子内に複数個有していればよい。このようなカルボン酸ヒドラジドには、例えば、縮合多環式芳香族カルボン酸ヒドラジド、及び前記式(1)で表されるポリアリアルカルボン酸ヒドラジドなどが含まれる。

[0024] 前記縮合多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドとしては、例えば、縮合多環式芳香族モノカルボン酸モノヒドラジド( $\alpha$ -又は $\beta$ -ナフタレンカルボン酸ヒドラジドなどのナフタレンカルボン酸ヒドラジド、アントラセンカルボン酸ヒドラジド、フェナントレンカルボン酸ヒドラジドなど)、縮合多環式芳香族ポリカルボン酸モノ又はポリヒドラジド[前記モノカルボン酸モノヒドラジドに対応するポリカルボン酸モノ又はポリヒドラジド、例えば、ナフタレンジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、ナフタレンテトラカルボン酸ヒドラジド(1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸モノ乃至テトラヒドラジドなど)、アントラセンジカルボン酸モノ又はジヒドラジド(1, 4-, 1, 5-, 1, 8-, 1, 9-, 2, 3-又は9, 10-アントラセンジカルボン酸モノ又はジヒドラジドなど)、フェナントレンジカルボン酸モノ又はジヒドラジドなどの縮合多環式C<sub>10-40</sub>アレーン-カルボン酸ヒドラジドなどが含まれる。

[0025] なお、縮合多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドにおいて、ヒドラジノカルボニル基及びカルボキシル基(ポリカルボン酸ヒドラジドの場合のヒドラジド化されていないカルボキシル基)の置換位置は、芳香環の3級炭素原子上であり、例えば、ナフタレンカルボン酸ヒドラジドを例に挙げて説明すると、ナフタレンモノカルボン酸モノヒドラジドでは、ヒドラジノカルボニル基の置換位置は、ナフタレン環の1又は2位のいずれであってもよく、ナフタレンジカルボン酸ヒドラジドでは、1乃至8位から選択された2カ所、例えば、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-, 1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 1, 8-, 2, 3-, 2, 6-, 2, 7-位などであってもよい。

[0026] 前記縮合多環式芳香族カルボン酸のうち、縮合多環式C<sub>10-30</sub>アレーン-(モノ又はポリ)カルボン酸ヒドラジド(好ましくは縮合多環式C<sub>10-20</sub>アレーン-カルボン酸ヒドラジド、特に、1, 4-, 1, 8-, 2, 6-又は2, 7-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジドなどのナ

フタレンジカルボン酸ヒドラジド)が好ましい。

- [0027] 前記ポリアリールカルボン酸ヒドラジド(1)において、Arで表される芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環などの $C_{6-14}$ 芳香族炭化水素環、好ましくは $C_{6-10}$ 芳香族炭化水素環などが挙げられる。
- [0028] Xで表されるアルキレン基としては、メチレン、エチレン、ジメチルメチレン、プロピレン、トリメチレン、ブチレンなどの直鎖又は分岐 $C_{1-10}$ アルキレン基、好ましくは直鎖又は分岐 $C_{1-6}$ アルキレン基などが挙げられる。Xで表される二価の芳香族性基としては、フェニレン、ナフタレンジイル基などの $C_{6-14}$ アリーレン基、好ましくは $C_{6-10}$ アリーレン基などが挙げられる。
- [0029] mは、好ましくは1〜3の整数、さらに好ましくは1又は2であってもよい。nは、好ましくは0〜3の整数、さらに好ましくは0〜2の整数、特に1又は2であってもよい。
- [0030] また、前記式(1)において、ヒドラジノカルボニル基の置換位置は、特に制限されず、例えば、環Arがベンゼン環の場合、基Xに対して、o-、m-又はp-位のいずれであってもよい。m又はnが2以上の場合も、ヒドラジノカルボニル基の置換位置は特に制限されず、例えば、ベンゼン環の1位の基Xに対して、ベンゼン環の2乃至5位から適当に選択できる。
- [0031] このようなポリアリールカルボン酸ヒドラジドには、モノカルボン酸ヒドラジド、例えば、ビフェニル-2-, -3-, 又は-4-モノカルボン酸モノヒドラジドなどのビスアリールモノカルボン酸ヒドラジド、このビスアリールモノカルボン酸モノヒドラジドに対応するビスアリール(チオ)エーテルモノカルボン酸モノヒドラジド、ビスアリールケトンモノカルボン酸モノヒドラジド、ビスアリールスルホンモノカルボン酸モノヒドラジド、及びビスアリールスルフィドモノカルボン酸モノヒドラジド; 1-(4'-ヒドラジノカルボニルフェニル)-1-フェニルメタン、2-(4'-ヒドラジノカルボニルフェニル)-2-フェニルプロパンなどのビスアリール直鎖又は分岐 $C_{1-10}$ アルカン-モノカルボン酸モノヒドラジド; o-, m-又はp-ターフェニルモノカルボン酸モノヒドラジドなどが含まれる。
- [0032] また、前記ポリアリーレンカルボン酸ヒドラジドには、ポリカルボン酸ヒドラジド、例えば、前記モノカルボン酸ヒドラジドに対応するポリカルボン酸モノ又はポリヒドラジド[ビフェニル-2, 3-, -2, 5-, -2, 6-, -3, 4-, -3, 5-, -2, 2'-, -2, 4'-, -3, 3'



一、 $-3, 4'$ —又は $-4, 4'$ —ジカルボン酸モノ又はジヒドラジドなどのビスアリールジカルボン酸モノ又はジヒドラジド;このビスアリールジカルボン酸モノ又はジヒドラジドに対応するビスアリール(チオ)エーテルジカルボン酸ヒドラジド、ビスアリールケトンジカルボン酸ヒドラジド、ビスアリールスルホンジカルボン酸ヒドラジド、及びビスアリールスルフィドジカルボン酸ヒドラジド; $4, 4'$ —ジフェニルメタンジカルボン酸モノ又はジヒドラジドなどのビスアリール直鎖又は分岐 $C_{1-10}$ アルカン—ジカルボン酸ヒドラジド(モノ又はジヒドラジド); $p$ —ターフェニルジカルボン酸モノ又はジヒドラジドなども含まれる。

[0033] これらのポリアリールカルボン酸ヒドラジドのうち、特に、基Xが直接結合であるビフェニルカルボン酸ヒドラジド、ビフェニルモノ又はポリカルボン酸ヒドラジド( $2, 2'$ —又は $4, 4'$ —ビフェニルジカルボン酸ジヒドラジドなどのビフェニルジカルボン酸ジヒドラジドなど)などが好ましい。

[0034] 多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドは、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、ニトリル基、アルキル基などの置換基を有していてもよい。置換基の個数は特に制限されず、 $1-10$ 個、好ましくは $1-6$ 個、さらに好ましくは $1-4$ 個(例えば、 $1-3$ 個)程度であってもよい。前記芳香族カルボン酸が複数の置換基を有する場合、置換基は同種又は異種であってもよい。置換基の置換位置も特に制限されず、例えば、ポリアリールカルボン酸ヒドラジドでは、基Xの構成原子上などであってもよいが、通常、芳香族環を構成する炭素原子上に有していてもよい。

[0035] 前記置換基のうち、特にヒドロキシル基を有する多環式芳香族カルボン酸ヒドラジド(多環式芳香族オキシカルボン酸ヒドラジド)は、ポリアセタール樹脂との親和性が高く、好ましい。なお、オキシカルボン酸ヒドラジドは、ヒドロキシル基以外に、前記例示の置換基を有していてもよい。

[0036] このような多環式芳香族オキシカルボン酸ヒドラジドとしては、前記例示の多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドに対応するオキシカルボン酸ヒドラジド、例えば、縮合多環式芳香族オキシカルボン酸ヒドラジド[ヒドロキシナフタレンカルボン酸ヒドラジド( $2$ —、 $3$ —、 $4$ —、 $5$ —、 $6$ —、 $7$ —又は $8$ —モノヒドロキシ— $1$ —ナフタレンモノカルボン酸モノヒドラジド、 $1$ —、 $3$ —、 $4$ —、 $5$ —、 $6$ —、 $7$ —又は $8$ —ヒドロキシ— $2$ —ナフタレンモノカルボン酸モノ

ヒドラジドなど)、ヒドロキシアントラセンモノカルボン酸モノヒドラジド、ヒドロキシフェナントレンモノカルボン酸モノヒドラジドなどのモノカルボン酸モノヒドラジド;これらのモノカルボン酸モノヒドラジドに対応するポリカルボン酸モノ又はポリヒドラジド(ジカルボン酸モノ又はジヒドラジドなど)などの縮合多環式オキシC<sub>10-40</sub> アレーン-カルボン酸ヒドラジドなど]、ポリアリールオキシカルボン酸ヒドラジド[ヒドロキシビスアリールモノカルボン酸モノヒドラジド(2'-、3'-又は4'-ヒドロキシビフェニル-2-、-3-又は-4-カルボン酸ヒドラジドなどのヒドロキシビフェニルカルボン酸ヒドラジドなど)、このヒドロキシビスアリールモノカルボン酸モノヒドラジドに対応するヒドロキシビスアリール(チオ)エーテルカルボン酸ヒドラジド、ヒドロキシビスアリールケトンカルボン酸ヒドラジド、ヒドロキシビスアリールスルホンカルボン酸ヒドラジド、及びヒドロキシビスアリールC<sub>1-10</sub> 直鎖又は分岐アルカン-カルボン酸ヒドラジド;ヒドロキシ-o-, -m-又は-p-ターフェニルカルボン酸ヒドラジド;これらのモノカルボン酸モノヒドラジドに対応するポリカルボン酸モノ又はポリヒドラジド(ジカルボン酸モノ又はジヒドラジドなど)など]などが含まれる。

- [0037] これらのオキシカルボン酸ヒドラジドのうち、縮合多環式オキシC<sub>10-30</sub> アレーン-カルボン酸ヒドラジド(好ましくは縮合多環式オキシC<sub>10-20</sub> アレーン-モノカルボン酸モノヒドラジド、特に、3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸ヒドラジド、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸ヒドラジドなどのヒドロキシナフタレンモノカルボン酸モノヒドラジドなど)、及び基Xが直接結合であるヒドロキシビフェニルカルボン酸ヒドラジド、ヒドロキシビフェニルモノ又はポリカルボン酸ヒドラジド(特に、4'-ヒドロキシビフェニル-4-カルボン酸ヒドラジドなどのヒドロキシビフェニルカルボン酸ヒドラジドなど)が好ましい。
- [0038] 前記多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0039] 前記多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドのうち、縮合多環式C<sub>10-40</sub> アレーン-(モノ又はジ)カルボン酸(モノ又はジ)ヒドラジド、式(1)においてXが直接結合、直鎖又は分岐C<sub>1-10</sub> アルキレン基、(チオ)エーテル基、カルボニル基、スルホキッド基、又はスルホン基であるビスC<sub>6-14</sub> アリール-(モノ又はジ)カルボン酸(モノ又はジ)ヒドラジド、及びこれらに対応するオキシカルボン酸ヒドラジドなどが好ましい。

- [0040] このような多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドを用いると、少量添加するだけで、従来の安定剤をはるかに凌駕する安定化効果が発現し、低昇華性のため、押出加工性(押出機の脱揮ベントロからの昇華によるカルボン酸ヒドラジドの飛散を低減)及び成形加工性(モールドデポジットを抑制)に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。また、成形品からの染み出し特性(ブルーミング性)や高温下での飛散性(昇華性)も大幅に改善できる。
- [0041] 前記カルボン酸ヒドラジドの割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.001〜20重量部、好ましくは0.002〜10重量部(例えば、0.002〜5重量部)、さらに好ましくは0.003〜3重量部程度から選択でき、特に0.005〜2重量部程度であってもホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制できる。前記カルボン酸ヒドラジドの割合が、少なすぎるとホルムアルデヒド発生量を効果的に低減するのが困難であり、多すぎると成形性や機械的強度が低下する虞がある。
- [0042] 前記カルボン酸ヒドラジドは単独であってもポリアセタール樹脂に対して顕著な安定性及び加工安定性を付与できるが、さらに、酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、耐候(光)安定剤、耐衝撃改良剤、摺動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択された少なくとも一種と組み合わせて用いてもよい。
- [0043] なお、安定剤(酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤及び耐候(光)安定剤)の多くは、分子内にエステル結合 $[-C(=O)O-]$ を構造単位として含んでいる。前記カルボン酸ヒドラジドはこのようなエステル結合を有する安定剤と組み合わせて用いてもポリアセタール樹脂を安定化することができる。しかし、前記カルボン酸ヒドラジドは、潜在的にエステル結合に対する反応性を有しているため、より少量のカルボン酸ヒドラジドでホルムアルデヒド抑制効果を得るには、前記安定剤としては、分子内にエステル結合を構造単位として含有しない化合物を用いるのが好ましい。
- [0044] (酸化防止剤)
- 酸化防止剤には、ヒンダードフェノール系化合物、及びヒンダードアミン系化合物などが含まれる。
- [0045] ヒンダードフェノール系化合物としては、慣用のフェノール系酸化防止剤又は安定剤、例えば、単環式ヒンダードフェノール化合物(2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール

など)、炭化水素基又はイオウ原子を含む基で連結された多環式ヒンダードフェノール化合物[2, 2' -メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4' -メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタンなどのC<sub>1-10</sub> アルキレンビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類; 4, 4' -ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などのC<sub>2-10</sub> アルケニレン又はジエニレンビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類; 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどのC<sub>6-20</sub> アリーレン又はアラルキレンビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類; 4, 4' -チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などのイオウ原子を有する基で連結されたビス(*t*-ブチルフェノール)類など]、エステル基又はアミド基を有するヒンダードフェノール化合物[n-オクタデシル-3-(4' -ヒドロキシ-3' , 5' -ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、n-オクタデシル-2-(4' -ヒドロキシ-3' , 5' -ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネートなどのC<sub>2-10</sub> アルキレンカルボニルオキシ基を有する*t*-ブチルフェノール; 1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などの脂肪酸のポリオールエステルで連結されたビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類; 3, 9-ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンなどのヘテロ環基とC<sub>2-10</sub> アルキレンカルボニルオキシ基とを有するビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類; 2-*t*-ブチル-6-(3' -*t*-ブチル-5' -メチル-2' -ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートなどのC<sub>3-10</sub> アルケニルカルボニルオキシ基を有する*t*-アルキルフェノール(例えば、*t*-ブチルフェノール及び*t*-ペンチルフェノールなど); ジ-n-オクタデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートなどのホスホン酸エステル基を有するヒンダードフェノール化合物; N, N' -ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ジヒドロシナムアミ

ド、N, N'-エチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、N, N'-テトラメチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、N, N'-ヘキサメチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、N, N'-エチレンビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、N, N'-ヘキサメチレンビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、N, N'-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレートなどのアミド単位を有するヒンダードフェノール化合物など]などが含まれる。中でも、*t*-ブチル(特に複数の*t*-ブチル)基を有するフェノール化合物(特に複数の*t*-ブチルフェノール部位を有する化合物)が好ましい。これらのヒンダードフェノール系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- [0046] 前記ヒンダードアミン系化合物としては、立体障害性基を有するピペリジン誘導体、例えば、エステル基含有ピペリジン誘導体[4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの脂肪族アシルオキシピペリジン(C<sub>2-20</sub> 脂肪族アシルオキシ-テトラメチルピペリジンなど); 4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの芳香族アシルオキシピペリジン(C<sub>7-11</sub> 芳香族アシルオキシ-テトラメチルピペリジンなど); ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)オギザレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートなどの脂肪族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスピペリジルエステル(C<sub>2-20</sub> 脂肪族ジカルボン酸-ビススピペリジルエステルなど); ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)テレフタレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート

などの芳香族ジ乃至テトラカルボン酸-ビス乃至テトラキスピペリジルエステル(芳香族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリススピペリジルエステルなど)など]、エーテル基含有スピペリジン誘導体[4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルスピペリジンなどのC<sub>1-10</sub>アルコキシスピペリジン(C<sub>1-6</sub>アルコキシ-テトラメチルスピペリジンなど); 4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルスピペリジンなどのC<sub>5-8</sub>シクロアルキルオキシスピペリジン; 4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルスピペリジンなどのアリールオキシスピペリジン; 4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルスピペリジンなどのC<sub>6-10</sub>アリール-C<sub>1-4</sub>アルキルオキシスピペリジン; 1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-スピペリジルオキシ)エタンなどのアルキレンジオキシビススピペリジン(C<sub>1-10</sub>アルキレンジオキシ-ビススピペリジンなど)など]、アミド基含有スピペリジン誘導体[4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルスピペリジンなどのカルバモイルオキシスピペリジン; ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-スピペリジル)ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメートなどのカルバモイルオキシ置換アルキレンジオキシ-ビススピペリジンなど]などが挙げられる。また、高分子量のスピペリジン誘導体重縮合物(コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルスピペリジン重縮合物、ポリ{6-[(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][2-(2, 2, 6, 6-テトラメチルスピペリジル)アミノ]ヘキサメチレン[4-(2, 2, 6, 6-テトラメチルスピペリジル)イミノ]}など)なども含まれる。これらのヒンダードアミン系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0047] これらの酸化防止剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。前記酸化防止剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001〜5重量部、好ましくは0.005〜3重量部、さらに好ましくは0.01〜2重量部程度であつてもよい。

[0048] (加工安定剤)

加工安定剤としては、(a)長鎖脂肪酸又はその誘導体、(b)ポリオキシアルキレングリコール、(c)シリコン化合物などから選択された少なくとも一種が挙げられる。

[0049] (a)長鎖脂肪酸又はその誘導体

長鎖脂肪酸は、飽和脂肪酸であつてもよく、不飽和脂肪酸であつてもよい。また、一部の水素原子がヒドロキシル基などの置換基で置換されたものも使用できる。このよう

な長鎖脂肪酸としては、炭素数10以上の1価又は2価の脂肪酸、例えば、炭素数10以上の1価の飽和脂肪酸[カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、モンタン酸などの $C_{10-34}$  飽和脂肪酸(好ましくは $C_{10-30}$  飽和脂肪酸)など]、炭素数10以上の1価の不飽和脂肪酸[オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エルカ酸などの $C_{10-34}$  不飽和脂肪酸(好ましくは $C_{10-30}$  不飽和脂肪酸)など]、炭素数10以上の二価の脂肪酸(二塩基性脂肪酸)[セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、タプシア酸などの二価の $C_{10-30}$  飽和脂肪酸(好ましくは二価の $C_{10-26}$  飽和脂肪酸);デセン二酸、ドデセン二酸などの二価の $C_{10-30}$  不飽和脂肪酸(好ましくは二価の $C_{10-26}$  不飽和脂肪酸)など]が例示できる。前記脂肪酸には、1つ又は複数のヒドロキシル基を分子内に有する脂肪酸(例えば、12-ヒドロキシステアリン酸などのヒドロキシ飽和 $C_{10-26}$  脂肪酸など)も含まれる。これらの脂肪酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。前記脂肪酸のうち、一価の $C_{10-26}$  飽和又は不飽和脂肪酸、及び二価の $C_{10-20}$  飽和又は不飽和脂肪酸が好ましい。

[0050] 長鎖脂肪酸の誘導体には、脂肪酸エステル及び脂肪酸アミドなどが含まれる。前記脂肪酸エステルとしては、その構造は特に制限されず、直鎖状又は分岐状脂肪酸エステルのいずれも使用でき、前記長鎖脂肪酸とアルコールとのエステル(モノエステル、ジエステル、トリエステル及びテトラエステルなどの1つ又は複数のエステル結合を有するエステルなど)が挙げられる。長鎖脂肪酸エステルを構成するアルコールは、特に制限されず、一価アルコールでもよいが、通常、多価アルコールを使用する場合が多い。

[0051] 前記多価アルコールとしては、炭素数が2〜8程度、好ましくは2〜6程度の多価アルコール又はその重合体、例えば、アルキレングリコール[エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどの $C_{2-8}$  アルキレングリコール(好ましくは $C_{2-6}$  アルキレングリコール)など]などのジオール類;グリセリン、トリメチロールプロパン又はこれらの誘導体などのトリオール類;ペンタエリスリトール、ソルビタン又はこれらの誘導体などのテトラオール類;及びこれらの多価アルコール類の単独又は共重合体(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルキレングリコ

ールの単独又は共重合体、ポリグリセリン、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトールなど)などが例示できる。前記ポリオキシアルキレングリコールの平均重合度は2以上(例えば、2〜500)、好ましくは2〜400(例えば、2〜360)程度であり、さらに好ましくは平均重合度16以上(例えば、20〜200程度)である。なお、多価アルコールとして、ポリオキシアルキレングリコールを用いる場合、エステルを構成する長鎖脂肪酸として、炭素数12以上の脂肪酸、例えば、一価のC<sub>12-26</sub> 飽和又は不飽和脂肪酸、及び二価のC<sub>12-20</sub> 飽和又は不飽和脂肪酸などを使用するのが好ましい。前記アルコールも単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0052] このような長鎖脂肪酸エステルの例としては、エチレングリコールモノ又はジパルミチン酸エステル、エチレングリコールモノ又はジステアリン酸エステル、エチレングリコールモノ又はジベヘン酸エステル、エチレングリコールモノ又はジモンタン酸エステル、グリセリンモノ乃至トリパルミチン酸エステル、グリセリンモノ乃至トリステアリン酸エステル、グリセリンモノ乃至トリベヘン酸エステル、グリセリンモノ乃至トリモンタン酸エステル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラパルミチン酸エステル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラステアリン酸エステル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラベヘン酸エステル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラモンタン酸エステル、ポリグリセリントリステアリン酸エステル、トリメチロールプロパンモノパルミチン酸エステル、ペンタエリスリトールモノウンデシル酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ポリアルキレングリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど)のモノ又はジラウレート、モノ又はジパルミテート、モノ又はジステアレート、モノ又はジベヘネート、モノ又はジモンタネート、モノ又はジオレート、モノ又はジリノレートなどが挙げられる。

[0053] 前記誘導体のうち、脂肪酸アミドとしては、前記長鎖脂肪酸(一価又は二価の長鎖脂肪酸)とアミン類(モノアミン、ジアミン、ポリアミン類など)との酸アミド(モノアミド、ビスアミドなど)が使用できる。酸アミドのうち、特にビスアミドが好ましい。

[0054] モノアミドとしては、例えば、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アラキン酸アミド、ベヘン酸アミド、モンタン酸アミドなどの飽和脂肪酸の第1級酸アミド、オレイン酸アミドなどの不飽和脂肪酸の第1級酸アミド、ステアリルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミドなどの飽和及び



／又は不飽和脂肪酸とモノアミンとの第2級酸アミドなどが例示できる。

- [0055] ビスアミドには $C_{1-6}$ アルキレンジアミン(特に、 $C_{1-2}$ アルキレンジアミン)と前記脂肪酸とのビスアミドなどが含まれ、その具体例としては、エチレンジアミン-ジパルミチン酸アミド、エチレンジアミン-ジステアリン酸アミド(エチレンビスステアリン酸アミド)、ヘキサメチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、エチレンジアミン-ジベヘン酸アミド、エチレンジアミン-ジモンタン酸アミド、エチレンジアミン-ジオレイン酸アミド、エチレンジアミン-ジエルカ酸アミドなどが挙げられ、さらにエチレンジアミン-(ステアリン酸アミド)オレイン酸アミドなどのアルキレンジアミンのアミン部位に異なるアシル基が結合した構造を有するビスアミドなども使用できる。前記酸アミドにおいて、酸アミドを構成する脂肪酸は飽和脂肪酸であるのが好ましい。
- [0056] これらの長鎖脂肪酸又はその誘導体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0057] (b)ポリオキシアルキレングリコール  
ポリオキシアルキレングリコールには、アルキレングリコール[例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどの $C_{2-6}$ アルキレングリコール(好ましくは $C_{2-4}$ アルキレングリコール)など]の単独又は共重合体、それらの誘導体などが含まれる。
- [0058] ポリオキシアルキレングリコールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリ $C_{2-6}$ オキシアルキレングリコール(好ましくはポリ $C_{2-4}$ オキシアルキレングリコール)、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体(ランダム又はブロック共重合体など)、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノブチルエーテルなどの共重合体などが挙げられる。これらのうち、オキシエチレン単位を有する重合体、例えば、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体及びそれらの誘導体などが好ましい。
- [0059] ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量は、 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ (例えば、 $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ )、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ (例えば、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ )程度である。ポリオキシアルキレングリコールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用で

きる。

[0060] (c)シリコーン系化合物

シリコーン系化合物には、(ポリ)オルガノシロキサンなどが含まれる。(ポリ)オルガノシロキサンとしては、ジアルキルシロキサン(例えば、ジメチルシロキサンなど)、アルキルアリールシロキサン(例えば、フェニルメチルシロキサンなど)、ジアリールシロキサン(例えば、ジフェニルシロキサンなど)などのモノオルガノシロキサン、これらの単独重合体(例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサンなど)又は共重合体などが例示できる。なお、ポリオルガノシロキサンは、オリゴマーであってもよい。

[0061] また、(ポリ)オルガノシロキサンには、分子末端や主鎖に、エポキシ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アミノ基又は置換アミノ基(ジアルキルアミノ基など)、エーテル基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基などの置換基を有する変性(ポリ)オルガノシロキサン(例えば、変性シリコーン)なども含まれる。これらのシリコーン系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0062] 前記加工安定剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.001〜10重量部、好ましくは0.01〜5重量部、さらに好ましくは0.03〜3重量部程度から選択でき、特に0.03〜2重量部程度であってもよい。

[0063] (耐熱安定剤)

前記耐熱安定剤には、(a)塩基性窒素化合物、(b)有機カルボン酸金属塩、(c)アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、(d)ハイドロタルサイト、(e)ゼオライト及び(f)ホスフィン化合物などが含まれる。

[0064] (a)塩基性窒素化合物

塩基性窒素化合物としては、アミノトリアジン化合物、グアニジン化合物、尿素化合物、アミノ酸化合物、アミノアルコール化合物、イミド化合物、アミド化合物及びヒドラジン化合物から選択された少なくとも一種が使用できる。

[0065] アミノトリアジン化合物には、メラミン又はその誘導体[メラミン、メラミン縮合体(メラム、メレム、メロン)など]、グアニミン又はその誘導体、及びアミノトリアジン樹脂[メラミンの共縮合樹脂(メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-メラミン樹脂、メラミン-フ

エノールーホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミンーメラミン樹脂、芳香族ポリアミンーメラミン樹脂など)、グアナミンの共縮合樹脂(ベンゾグアナミンーホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミンーフェノールーホルムアルデヒド樹脂など)など]が含まれる。

- [0066] 前記アミノトリアジン化合物のうち、グアナミン誘導体には、脂肪族グアナミン化合物[モノグアナミン類(バレログアナミン、カプログアナミン、ヘプタノグアナミン、カプリログアナミン、ステアログアナミンなどのC<sub>1-24</sub>アルキル置換グアナミンなど)、アルキレンビスグアナミン類(サクシノグアナミン、グルタログアナミン、アジポグアナミン、ピメログアナミン、スベログアナミン、アゼログアナミン、セバコグアナミンなどのC<sub>1-24</sub>アルキレンビスグアナミンなど)]、脂環族グアナミン系化合物[モノグアナミン類(シクロヘキサンカルボグアナミン、ノルボルネンカルボグアナミン、シクロヘキセンカルボグアナミン、ノルボルナンカルボグアナミン及びそれらの官能基置換体(アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アセトアミノ基、ニトリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、フェニル基、クミル基、ヒドロキシフェニル基などの官能基がシクロアルカン残基に1〜3個置換した誘導体など)など)など]、芳香族グアナミン系化合物[モノグアナミン類(ベンゾグアナミン及びその官能基置換体(アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基、アセトアミノ基、ニトリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、フェニル基、クミル基、ヒドロキシフェニル基などの官能基がベンゾグアナミンのフェニル残基に1〜5個置換した誘導体など:例えば、o-、m-又はp-トルグアナミン、o-、m-又はp-キシログアナミン、o-、m-又はp-フェニルベンゾグアナミン、o-、m-又はp-ヒドロキシベンゾグアナミン、4-(4'-ヒドロキシフェニル)ベンゾグアナミン、o-、m-又はp-ニトリルベンゾグアナミン、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンゾグアナミン、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾグアナミンなど)、 $\alpha$ -又は $\beta$ -ナフトグアナミン及びそれらの官能基置換誘導体、ポリグアナミン類(フタログアナミン、イソフタログアナミン、テレフタログアナミン、ナフタレンジグアナミン、ピフェニレンジグアナミンなど)、アラルキル又はアラルキレングアナミン類(フェニルアセトグアナミン、 $\beta$ -フェニルプロピオグアナミン、o-、m-又はp-キシリレンビスグアナミンなど)など)など]、ヘテロ原子含有グアナミン系化合物[アセタール基含有グアナミン類(2, 4-ジアミノ-6-(3, 3-ジメ

キシプロピル-s-トリアジンなど)、ジオキサン環含有グアナミン類([2-(4', 6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)エチル]-1, 3-ジオキサン、[2-(4', 6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)エチル]-4-エチル-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサンなど)、テトラオキソスピロ環含有グアナミン類(CTU-グアナミン、CMTU-グアナミンなど)、イソシアヌル環含有グアナミン類(1, 3, 5-トリス[2-(4', 6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)エチル]イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス[3-(4', 6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)プロピル]イソシアヌレートなど)、イミダゾール環含有グアナミン類(特開昭47-41120号公報記載のグアナミン化合物など)、特開2000-154181号記載のグアナミン化合物など)などが挙げられる。また、上記のメラミン、メラミン誘導体、グアナミン系化合物のアルコキシメチル基がアミノ基に置換した化合物[例えば、モノ乃至ヘキサメトキシメチルメラミン、モノ乃至テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、モノ乃至オクタメトキシメチルCTU-グアナミンなど]なども含まれる。

[0067] グアニジン化合物には、例えば、非環状グアニジン(グリコシアミン、グアノリン、グアニジン、シアノグアニジンなど)、環状グアニジン(グリコシアミジン、クレアチニンなどのグリコシアミジン類;オキサリルグアニジン、2, 4-ジイミノパラバン酸などのオキサリルグアニジン又はその構造と類似の環状グアニジンなど);イミノ基置換ウラゾール化合物(イミノウラゾール、グアナジンなど);イソシアヌール酸イミド類(イソアンメルド、イソアンメルリンなど);マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジン;メソキサリルグアニジンなどが挙げられる。

[0068] 尿素化合物としては、例えば、非環状尿素化合物[尿素、アルキル基などの置換基が置換したN-置換尿素、非環状の尿素縮合体(ビウレット、ビウレアなどの尿素の多量体;メチレン二尿素、ホルム窒素などの尿素とアルデヒド化合物との縮合体、オリゴ又はポリC<sub>1-12</sub>アルキレン尿素(オリゴ又はポリノナメチレン尿素など)など)、環状尿素化合物[環状モノウレイド、例えば、C<sub>1-10</sub>アルキレン尿素(エチレン尿素、クロトニリデン尿素など)、アリーレン尿素(イメサチンなど)、ジカルボン酸のウレイド(パラバン酸、バルビツル酸、イソシアヌール酸、ウラミルなど)、β-アルデヒド酸のウレイド(ウラシル、チミン、ウラゾールなど)、α-オキシ酸のウレイド(ヒダントイン類、例えば、ヒダントイン;5-メチルヒダントインなどの5-直鎖又は分岐C<sub>1-6</sub>アルキル-ヒダントイン;5-フェ

ニルヒダントイン、5-(*o*-, *m*-, 又は *p*-ヒドロキシフェニル)ヒダントイン、5-(*o*-, *m*-, 又は *p*-アミノフェニル)ヒダントインなどのアリール基にヒドロキシル基やアミノ基などの置換基を有していてもよい5-C<sub>6-10</sub> アリールヒダントイン; 5-ベンジルヒダントインなどの5-C<sub>6-10</sub> アリールC<sub>1-4</sub> アルキルヒダントイン; 5, 5-ジメチルヒダントインなどの5, 5-ジ直鎖又は分岐C<sub>1-6</sub> アルキルヒダントイン; 5-メチル-5-フェニルヒダントインなどの5-直鎖又は分岐C<sub>1-6</sub> アルキル-5-C<sub>6-10</sub> アリールヒダントイン; 5, 5-ジフェニルヒダントインなどの5, 5-ジC<sub>6-10</sub> アリールヒダントイン; 5, 5-ジベンジルヒダントインなどの5, 5-ビス(C<sub>6-10</sub> アリールC<sub>1-4</sub> アルキル)ヒダントイン; ペンタメチレンビスヒダントインなどのC<sub>1-10</sub> アルキレン-ビスヒダントイン; アラントイン又はその金属塩(アラントインジヒドロシアルミニウム塩などのAl塩など)など; 環状ジウレイド、例えば、尿酸、アルキル置換尿酸、アセチレン尿素(グリコールウリル)又はその誘導体(モノ乃至テトラ(C<sub>1-4</sub> アルコキシC<sub>1-4</sub> アルキル)グリコールウリルなど)、クロチリデンジウレア、 $\alpha$ -オキシ酸のジウレイド(1, 1, -メチレンビス(5, 5-ジメチルヒダントイン)など)、*p*-ウラジンなどのジウレア、ジカルボン酸のジウレイド(アロキサンチン、プルプル酸など)など]などが例示できる。

- [0069] アミノ酸類としては、 $\alpha$ -アミノ酸[モノアミノモノカルボン酸類(グリシン、アラニン、バリン、ノルバリン、ロイシン、ノルロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、チロシン、ジヨードチロシン、スリナミン、トレオニン、セリン、プロリン、ヒドロキシプロリン、トリプトファン、メチオニン、シスチン、システイン、シトルリン、 $\alpha$ -アミノ酪酸、ヘキサヒドロピコリン酸、テアニン、*o*-又は *m*-チロシンなど)、モノアミノジカルボン酸類(アスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、グルタミン、ヘキサヒドロジピコリン酸、ヘキサヒドロキノリン酸など)、ジアミノモノカルボン酸類(リジン、ヒドロキシリジン、アルギニン、ヒスチジンなど)など]、 $\beta$ -アミノ酸( $\beta$ -アラニン、 $\beta$ -アミノ酪酸、ヘキサヒドロシニコメロン酸など)、 $\gamma$ -アミノ酸( $\gamma$ -アミノ酪酸など)、 $\delta$ -アミノ酸( $\delta$ -アミノ-*n*-吉草酸など)などが例示できる。なお、アミノ酸類は、D-体、L-体、DL体の何れであってもよく、さらに、カルボキシ基が金属塩化(アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など)、アミド化、ヒドラジド化、エステル化(メチルエステル、エチルエステルなど)されたアミノ酸誘導体も含む。

- [0070] アミノアルコール化合物には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンなどのアミノC<sub>1-10</sub> 脂肪族モノ又はポリオールが挙げられる。
- [0071] イミド化合物としては、フタル酸イミド、トリメリット酸イミド、ピロメリット酸イミドなどの芳香族多価カルボン酸イミドなどが使用できる。
- [0072] アミド化合物には、脂肪族カルボン酸アミド類(マロンアミド、アジピン酸アミド、セバシン酸アミド、ドデカン二酸アミドなど)、環状カルボン酸アミド類( $\epsilon$ -カプロラクタムなど)、芳香族カルボン酸アミド(安息香酸アミド、o-, m-又はp-アミノベンズアミド、イソフタル酸ジアミド、テレフタル酸アミドなど)、ポリアミド系樹脂[例えば、ナイロン3(ポリ $\beta$ -アラニン)、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-66-610、ナイロン9Tなど]、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、架橋体であってもよいポリ(メタ)アクリル酸アミド単独又は共重合体[米国特許第5011890号公報に記載の重合体など]、ポリ(ビニルラクタム)単独又は共重合体[ポリ(N-ビニルピロリドン)の単独又は共重合体など](例えば、特開昭55-52338号公報、米国特許第3204014号公報に記載の単独又は共重合体など)、ポリ(N-ビニルカルボン酸アミド)、N-ビニルカルボン酸アミドと他のビニルモノマーとの共重合体(例えば、特開2001-247745号公報、特開2001-131386号公報、特開平8-311302号公報、特開昭59-86614号公報、米国特許第5455042号公報、米国特許第5407996号公報、米国特許第5338815号公報に記載の単独又は共重合体など)が挙げられる。
- [0073] ヒドラジン化合物には、前記多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドとは異なるカルボン酸ヒドラジド、例えば、脂肪酸ヒドラジド(ラウリン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジドなど)、単環式芳香族カルボン酸ヒドラジド(安息香酸ヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジドなど)などが含まれる。
- [0074] (b)有機カルボン酸金属塩

有機カルボン酸金属塩としては、有機カルボン酸と金属 (Li, Na, Kなどのアルカリ金属; Mg, Caなどのアルカリ土類金属; Znなどの遷移金属など) との塩が挙げられる。

[0075] 前記有機カルボン酸は、低分子又は高分子のいずれであってもよく、前記長鎖脂肪酸の項で例示した長鎖飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸などの他、炭素数10未満の低級の飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体なども使用できる。また、これらの脂肪族カルボン酸はヒドロキシル基を有していてもよい。前記低級の飽和脂肪族カルボン酸としては、飽和C<sub>1-9</sub>モノカルボン酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、カプリル酸など)、飽和C<sub>2-9</sub>ジカルボン酸(シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸など)、及びこれらのオキシ酸(グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、クエン酸など)などが例示できる。

[0076] 低級の不飽和脂肪族カルボン酸としては、不飽和C<sub>3-9</sub>モノカルボン酸[(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸など]、不飽和C<sub>4-9</sub>ジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)、及びこれらのオキシ酸(プロピオール酸など)などが例示できる。

[0077] また、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体としては、重合性不飽和カルボン酸[ $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、例えば、(メタ)アクリル酸などの重合性不飽和モノカルボン酸、重合性不飽和多価カルボン酸(イタコン酸、マレイン酸、フマル酸など)、前記多価カルボン酸の酸無水物又はモノエステル(マレイン酸モノエチルなどのモノC<sub>1-10</sub>アルキルエステルなど)など]とオレフィン(エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -C<sub>2-10</sub>オレフィンなど)との共重合体などが挙げられる。

[0078] これらの有機カルボン酸金属塩は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0079] 好ましい有機カルボン酸金属塩は、アルカリ金属有機カルボン酸塩(クエン酸リチウム、クエン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウム、12-ヒドロキシステアリン酸リチウムなど)、アルカリ土類金属有機カルボン酸塩(酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、クエン酸マグネシウム、クエン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステア

リン酸カルシウムなど)、アイオノマー樹脂(前記重合性不飽和多価カルボン酸とオレフィンとの共重合体に含有されるカルボキシル基の少なくとも一部が前記金属のイオンにより中和されている樹脂)などである。前記アイオノマー樹脂は、例えば、ACLY N(アライド・シグナル社製)、ハイミラン(三井デュポンポリケミカル社製)、サーリン(デュポン社製)などとして市販されている。

[0080] 前記金属塩のうち、安定化効果の点で、クエン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどのアルカリ土類金属塩(特に、クエン酸カルシウム)が好ましい。

[0081] (c)アルカリ又はアルカリ土類金属化合物

アルカリ又はアルカリ土類金属化合物には、CaO、MgOなどの金属酸化物、LiOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>などの金属水酸化物、金属無機酸塩(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>などの金属炭酸塩、ホウ酸塩やリン酸塩などの無機酸塩など)などの無機化合物が含まれ、特に、金属酸化物及び金属水酸化物が好ましい。また、前記化合物のうち、アルカリ土類金属化合物が好ましい。

[0082] これらのアルカリ又はアルカリ土類金属化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0083] (d)ハイドロタルサイト

ハイドロタルサイトとしては、特開昭60-1241号公報及び特開平9-59475号公報などに記載されているハイドロタルサイト類、例えば、下記式で表されるハイドロタルサイト化合物などが使用できる。

[0084] 
$$[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} [A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O]^{x-}$$
  
(式中、M<sup>2+</sup>はMg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>などの2価金属イオンを示し、M<sup>3+</sup>はAl<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>などの3価金属イオンを示す。A<sup>n-</sup>はCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、OH<sup>-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>などのn価(特に1価又は2価)のアニオンを示す。xは、0<x<0.5であり、mは、0≤m<1である。)

これらのハイドロタルサイトは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0085] なお、ハイドロタルサイトは、「DHT-4A」、「DHT-4A-2」、「アルカマイザー」など



として協和化学工業(株)から入手可能である。

[0086] (e)ゼオライト

ゼオライトとしては、特に制限されないが、H型以外のゼオライト、例えば、特開平7-62142号公報に記載されているゼオライト[最小単位セルがアルカリ及び／又はアルカリ土類金属の結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライト(A型、X型、Y型、L型、及びZSM型ゼオライト、モルデン沸石型ゼオライト;チャバザイト、モルデン沸石、ホージャサイトなどの天然ゼオライトなど)など]などが使用できる。

[0087] これらのゼオライトは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0088] なお、A型ゼオライトは、「ゼオラムシリーズ(A-3、A-4、A-5)」、「ゼオスターシリーズ(KA-100P、NA-100P、CA-100P)」などとして、また、X型ゼオライトは、「ゼオラムシリーズ(F-9)」、「ゼオスターシリーズ(NX-100P)」、Y型ゼオライトは、「HSZシリーズ(320NAA)」などとして東ソー(株)、日本化学工業(株)から入手可能である。

[0089] (f)ホスフィン化合物

ホスフィン化合物には、アルキルホスフィン(例えば、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィンなどのトリC<sub>1-10</sub>アルキルホスフィンなど)、シクロアルキルホスフィン(例えば、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリC<sub>5-12</sub>シクロアルキルホスフィンなど)、アリールホスフィン(例えば、トリフェニルホスフィン、p-トリルジフェニルホスフィン、ジ-p-トリルフェニルホスフィン、トリ-m-アミノフェニルホスフィン、トリ(2, 4-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリ(o-, m-又はp-トリル)ホスフィンなどのアミノ基やC<sub>1-4</sub>アルキル基などの置換基を有していてもよいトリC<sub>6-12</sub>アリールホスフィンなど)、アラルキルホスフィン(例えば、トリ(o-, m-又はp-アニシルホスフィンなどのトリ(C<sub>6-12</sub>アリールC<sub>1-4</sub>アルキル)ホスフィンなど)、アリールアルケニルホスフィン(例えば、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィンなどのモノ又はジC<sub>6-12</sub>アリール-ジ又はモノC<sub>2-10</sub>アルケニルホスフィンなど)、アリールアラルキルホスフィン(例えば、p-アニシルジフェニルホスフィン、ジ(p-アニシル)フェニルホスフィンなどのモノ又はジC<sub>6-12</sub>アリール-ジ又はモノ(C<sub>6-12</sub>アリールC<sub>1-4</sub>アルキル)ホスフィン;メチルフェニル-p-アニシルホスフィンなどのC<sub>1-10</sub>ア

ルキル基などの置換基を有していてもよい $C_{6-12}$ アリールー( $C_{6-12}$ アリール $C_{1-4}$ アルキル)ホスフィンなど)、ビスホスフィン類[例えば、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンなどのビス(ジ $C_{6-12}$ アリールホスフィノ) $C_{1-10}$ アルカン]などのホスフィン化合物などが例示できる。これらのホスフィン化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0090] これらの耐熱安定剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。特に、塩基性窒素含有化合物と、有機カルボン酸金属塩、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、ハイドロタルサイト、ゼオライト、及びホスフィン化合物から選択された少なくとも一種とを組み合わせて用いると、より少量で耐熱安定性を付与することもできる。なお、本発明の樹脂組成物は、実質的にリン系難燃剤を含有しなくても耐熱安定性を改善することもできる。

[0091] 樹脂組成物が耐熱安定剤を含む場合、前記耐熱安定剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.001〜10重量部、好ましくは0.001〜5重量部(特に0.01〜2重量部)程度の範囲から選択できる。なお、耐熱安定剤のうち、ヒドラジン化合物(脂肪酸ヒドラジド及び単環式芳香族カルボン酸ヒドラジド)は、多すぎるとポリアセタール樹脂組成物から染み出したり、樹脂組成物の成形安定性を損なう虞があるため、少量用いるのが好ましい。前記ヒドラジン化合物の割合は、通常、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、1重量部以下(例えば、0〜1重量部程度)、好ましくは0.001〜1重量部、さらに好ましくは0.005〜0.8重量部(例えば、0.005〜0.08重量部)程度であつてもよい。

[0092] (耐候(光)安定剤)

耐候(光)安定剤としては、(a)ベンゾトリアゾール系化合物、(b)ベンゾフェノン系化合物、(c)芳香族ベンゾエート系化合物、(d)シアノアクリレート系化合物、(e)シュウ酸アニリド系化合物、(f)ヒドロキシアリールー1, 3, 5-トリアジン系化合物及び(g)ヒンダードアミン系化合物などが挙げられる。

[0093] (a)ベンゾトリアゾール系化合物

ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ(t-ブチル)フェニル)ベンゾトリ

アゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ(t-アミル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジイソアミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びC<sub>1-6</sub>アルキル基で置換されたアリール基を有するベンゾトリアゾール類; 2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアラルキル(又はアリール)基で置換されたアリール基を有するベンゾトリアゾール類; 2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアルコキシ(C<sub>1-12</sub>アルコキシ)基で置換されたアリール基を有するベンゾトリアゾール類などが挙げられる。

[0094] これらのベンゾトリアゾール系化合物のうち、特に、ヒドロキシル基及びC<sub>3-6</sub>アルキル基置換C<sub>6-10</sub>アリール(特にフェニル)基を有するベンゾトリアゾール類、並びにヒドロキシル基及びC<sub>6-10</sub>アリール-C<sub>1-6</sub>アルキル(特にフェニル-C<sub>1-4</sub>アルキル)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類などが好ましい。

[0095] (b)ベンゾフェノン系化合物

ベンゾフェノン系化合物としては、複数のヒドロキシル基を有するベンゾフェノン類(2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジ乃至テトラヒドロキシベンゾフェノン; 2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノンなどのヒドロキシル基、及びヒドロキシル置換アリール又はアラルキル基を有するベンゾフェノン類など); ヒドロキシル基及びアルコキシ(C<sub>1-16</sub>アルコキシ)基を有するベンゾフェノン類(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノンなど)などが挙げられる。

[0096] これらのベンゾフェノン系化合物のうち、ヒドロキシル基と共にヒドロキシル基置換C<sub>6-10</sub>アリール(又はC<sub>6-10</sub>アリール-C<sub>1-4</sub>アルキル)基を有するベンゾフェノン類、特に、ヒドロキシル基と共にヒドロキシル基置換フェニル-C<sub>1-4</sub>アルキル基を有するベンゾフェノン類などが好ましい。

[0097] (c)芳香族ベンゾエート系化合物

芳香族ベンゾエート系化合物としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オク

チルフェニルサリシレートなどのアルキルアリールサリシレート類(特にアルキルフェニルサリシレートなど)が挙げられる。

[0098] (d)シアノアクリレート系化合物

シアノアクリレート系化合物としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのシアノ基含有ジアリールアクリレート類(特にシアノ基含有ジフェニルアクリレートなど)などが挙げられる。

[0099] (e)シュウ酸アニリド系化合物

シュウ酸アニリド系化合物としては、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニル)シュウ酸ジアミド、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシフェニル)シュウ酸ジアミドなどの窒素原子上に置換されていてもよいアリール基(フェニル基など)などを有するシュウ酸ジアミド類が挙げられる。

[0100] (f)ヒドロキシアリーール-1, 3, 5-トリアジン系化合物

ヒドロキシアリーール-1, 3, 5-トリアジン系化合物としては、2, 4-ジC<sub>6-10</sub>アリーール-6-(モノ又はジヒドロキシC<sub>6-10</sub>アリーール)-1, 3, 5-トリアジン[アリーール基にC<sub>1-10</sub>アルキル基、C<sub>1-18</sub>アルコキシ基、C<sub>1-10</sub>アルコキシC<sub>1-10</sub>アルコキシ基、C<sub>6-10</sub>アリーールオキシ基、C<sub>6-10</sub>アリーールC<sub>1-6</sub>アルコキシ基などの置換基を有していてもよい2, 4-ジC<sub>6-10</sub>アリーール-6-(モノ又はジヒドロキシC<sub>6-10</sub>アリーール)-1, 3, 5-トリアジン、例えば、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシアリーールトリアジン; 2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-エトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、これらの2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンに

対応する2, 4-ジ(p-トリル又は2', 4'-ジメチルフェニル)6-(2-ヒドロキシ-C<sub>1-16</sub>アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシアルコキシアリールトリアジン; 2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジ(p-トリル又は2', 4'-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシアラルキルオキシアリールトリアジン; 2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-(2-ブトキシエトキシ)フェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジ-p-トリル-6-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヘキシルオキシエトキシ)フェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシアルコキシアルコキシアリールトリアジンなどが挙げられる。これらの化合物のうち、ヒドロキシフェニル-1, 3, 5-トリアジン系化合物が好ましい。

[0101] (g)ヒンダードアミン系化合物

ヒンダードアミン系化合物としては、前記酸化防止剤の項で例示のヒンダードアミン系化合物が使用できる。

[0102] これらの耐候(光)安定剤は、単独で用いてもよく、また、同種又は異種の耐候(光)安定剤を二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0103] なお、(g)ヒンダードアミン系化合物と、その他の耐候(光)安定剤とを組み合わせる用いるのが好ましく、特に、(a)ベンゾトリアゾール系化合物と(g)ヒンダードアミン系化合物とを併用するのが好ましい。その他の耐候(光)安定剤(特に、ベンゾトリアゾール系化合物)に対するヒンダードアミン系化合物の割合(重量比)は、例えば、ヒンダードアミン系化合物/その他の耐候(光)安定剤=0/100〜80/20、好ましくは10/90〜70/30、さらに好ましくは20/80〜60/40程度であってもよい。

[0104] 耐候(光)安定剤の割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0〜5重量部(例えば、0.01〜5重量部)、好ましくは0.1〜4重量部、さらに好ましくは0.1〜2重量部程度である。

[0105] (着色剤)

着色剤としては、各種染料又は顔料が使用できる。染料はソルベント染料が好ましく、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、又はナフトキノ系染料などが挙げられる。顔料については、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用でき

る。

- [0106] 無機顔料としては、チタン系顔料、亜鉛系顔料、カーボンブラック(ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど)、鉄系顔料、モリブデン系顔料、カドミウム系顔料、鉛系顔料、コバルト系顔料、及びアルミニウム系顔料などが例示できる。
- [0107] 有機顔料としては、アゾ系顔料、アンスラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、又はスレン系顔料などが例示できる。
- [0108] 上記のような着色剤は、単独で用いてもよく、また複数の着色剤を組み合わせてもよい。光遮蔽効果の高い着色剤(カーボンブラック、チタン白(酸化チタン)、フタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料(特に、カーボンブラック、ペリレン系黒色顔料)など)を用いると、耐候(光)性を向上できる。
- [0109] 着色剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0〜5重量部(例えば、0.01〜5重量部)、好ましくは0.1〜4重量部、さらに好ましくは0.1〜2重量部程度である。
- [0110] 本発明のポリアセタール樹脂組成物には、必要に応じて、慣用の添加剤、例えば、酸化防止剤(リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤など)、特定カルボン酸(特開2000-239484号公報に記載のカルボン酸など)、耐衝撃性改良剤[アクリル系コアシェルポリマー、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂など]、摺動性改良剤[オレフィン系ポリマー、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂など]、離型剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤、界面活性剤、抗菌剤、抗カビ剤、芳香剤、香料、各種ポリマー[アクリル系樹脂(ポリメチルメタクリレートなどのC<sub>1-10</sub>アルキル(メタ)アクリレートの単独又は共重合体)、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系エラストマー又は樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂(ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、ポリD/L-乳酸、ポリグリコール酸、グリコール酸と乳酸(D-、L-又はD/L-乳酸)との共重合体など)など]、充填剤などを1種で又は2種以上組み合わせて添加してもよい。
- [0111] また、必要に応じて、本発明の成形品の性能を向上させるために、慣用の繊維状、

板状、粉粒状などの充填剤を単独で又は二種以上組み合わせて配合してもよい。繊維状充填剤としては、無機繊維（ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、チタン酸カリウム繊維（ウイスキー）など）、有機繊維（アミド繊維など）などが例示できる。板状充填剤としては、ガラスフレーク、マイカ、グラファイト、各種金属箔などが例示できる。粉粒状充填剤としては、金属酸化物（酸化亜鉛、アルミナなど）、硫酸塩（硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムなど）、炭酸塩（炭酸カルシウムなど）、ガラス類（ミルドファイバー、ガラスビーズ、ガラスパールなど）、ケイ酸塩（タルク、カオリン、シリカ、ケイソウ土、クレイ、ウォラスナイトなど）、硫化物（二硫化モリブデン、二硫化タングステンなど）、炭化物（フッ化黒鉛、炭化ケイ素など）、窒化ホウ素などが例示できる。

[0112] （ポリアセタール樹脂組成物の製造方法）

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や熔融混合物であってもよく、ポリアセタール樹脂と、多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドと、必要により他の添加剤〔安定剤（酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、耐候（光）安定剤）、耐衝撃改良剤、摺動性改良剤、着色剤及び／又は充填剤〕とを慣用の方法で混合することにより調製できる。例えば、(1) 全成分を主フィードロからフィードして、押出機（一軸又は二軸押出機など）により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、(2) 前記多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドを含まない成分（ポリアセタール樹脂、前記他の添加剤など）を主フィードロから、そして少なくとも前記多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドを含む成分（他成分として、ポリアセタール樹脂、前記他の添加剤など）をサイドフィードロからフィードして、押出機により混練押出してペレットを調製した後、成形する方法、(3) 前記多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドの一部を含む成分（他成分として、ポリアセタール樹脂、他の添加剤など）を主フィードロから、そして残りの前記多環式芳香族カルボン酸ヒドラジド及び必要により耐熱安定剤の脂肪酸ヒドラジド及び／又は単環式芳香族カルボン酸ヒドラジドを含む成分（他成分として、ポリアセタール樹脂、他の添加剤など）をサイドフィードロからフィードして、押出機により混練押出してペレットを調製した後、成形する方法、(4) 一旦組成の異なるペレット（マスターバッチ）を調製し、そのペレットを所定量混合（希釈）して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、(5) ポリアセタール樹脂のペレットに前記多環式芳香族カルボン

酸ヒドラジドを散布、コーティング(表面コートなど)などにより共存又は付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが採用できる。

- [0113] これらの方法のうち、上記(1)、(2)及び(3)の方法が好ましく、特に、一カ所以上の脱揮ベント口を有する一軸又は二軸押出機で、熔融混合するのが好ましい。また、カルボン酸ヒドラジドのサイドフィードは、脱揮ベント口の前及び後の何れのフィード口からも可能である。さらに、押出調製過程において、水及び／又はアルコール類(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコールなど)などの加工助剤をプリブレンド又は脱揮ベント口より前のフィード口より注入し、脱揮ベント口より水及び／又はアルコール類を含む揮発成分を脱揮除去することにより成形品から発生するホルムアルデヒド量をさらに低減することもできる。前記加工助剤としての水及び／又はアルコール類の割合は、特に制限されず、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、通常、0〜20重量部の範囲から選択でき、好ましくは0.01〜10重量部、さらに好ましくは0.1〜5重量部程度であつてもよい。

- [0114] なお、成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体(例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉砕した粉粒体)と他の成分(前記多環式芳香族カルボン酸ヒドラジド、他の添加剤(安定剤、耐衝撃改良剤、撓動性改良剤、着色剤及び／又は充填剤など)など)とを混合して熔融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

- [0115] 本発明のポリアセタール樹脂組成物は、特に成形加工(特に熔融成形加工)工程において、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制でき、作業環境を改善できる。また、金型への分解物や添加物などの付着(モールドデポジット)、成形品からの分解物や添加物の浸出を顕著に抑制でき、成形加工時の諸問題を改善できる。

- [0116] (成形体)

本発明には、前記樹脂組成物で形成された成形体も含まれる。成形体は、ポリアセタール樹脂と多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドとを組み合わせ含んでおり、押出及び／又は成形加工安定性に優れるとともに、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。すなわち、酸化防止剤などの安定剤を含む従来のポリアセタール樹脂で構成



された成形品は、比較的多量のホルムアルデヒドを生成し、腐食や変色などの他、生活環境や作業環境を汚染する。例えば、一般に市販されているポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド発生量は、乾式(恒温乾燥雰囲気下)において、表面積 $1\text{cm}^2$ 当たり $2\sim 5\mu\text{g}$ 程度及び／又は湿式(恒温湿潤雰囲気下)において、表面積 $1\text{cm}^2$ 当たり $3\sim 6\mu\text{g}$ 程度である。

[0117] これに対して、本発明のポリアセタール樹脂成形体は、より少量の特定カルボン酸ヒドラジドで成形体からのホルムアルデヒド発生量を効果的に低減できる。さらに、前記特定カルボン酸ヒドラジドと、前記耐熱安定剤(ホルムアルデヒド抑制剤)とを併用すると、ホルムアルデヒド発生量を大幅に抑制することもできる。具体的には、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積 $1\text{cm}^2$ 当たり $1.5\mu\text{g}$ 以下、好ましくは $0\sim 1.0\mu\text{g}$ 、さらに好ましくは $0\sim 0.6\mu\text{g}$ 程度であり、通常、 $0.001\sim 1.0\mu\text{g}$ 、さらには $0\sim 0.1\mu\text{g}$ 程度も達成可能である。また、湿式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積 $1\text{cm}^2$ 当たり $2.5\mu\text{g}$ 以下( $0\sim 2\mu\text{g}$ 程度)、好ましくは $0\sim 1.2\mu\text{g}$ 、さらに好ましくは $0\sim 0.4\mu\text{g}$ 、さらには $0\sim 0.2\mu\text{g}$ 程度も達成可能であり、通常、 $0.001\sim 1.2\mu\text{g}$ 程度であつてもよい。

[0118] 本発明の成形体は、乾式及び湿式のいずれか一方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有していればよいが、特に、乾式及び湿式の双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有している場合が多い。そのため、本発明の成形体は、より過酷な環境に対応できる材料として使用することもできる。

[0119] なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

[0120] ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量(例えば、表面積 $10\sim 50\text{cm}^2$ となる程度)を密閉容器(容量 $20\text{ml}$ )に入れ、温度 $80^\circ\text{C}$ で24時間放置する。その後、この密閉容器中に水を $5\text{ml}$ 注入し、この水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )を求める。

[0121] また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

[0122] ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量(例えば、表面積 $10\sim 100\text{cm}^2$ となる程度)を、蒸留水 $50\text{ml}$ を含む密閉

容器(容量1L)の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置する。その後、室温で1時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29 (ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )を求める。

- [0123] 本発明において、前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、ポリアセタール樹脂と前記特定のカルボン酸ヒドラジドとを含む限り、慣用の添加剤(通常安定剤、離型剤など)を含有するポリアセタール樹脂組成物の成形品についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーなどを含有する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大部分(例えば、50〜100%)がポリアセタール樹脂で構成された成形品(例えば、多色成形品や被覆成形品など)についても適用可能である。

#### 産業上の利用可能性

- [0124] 本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法(例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモールディングなどの方法)で、種々の成形品を成形するのに有用である。
- [0125] また、本発明の成形体(成形品)は、ホルムアルデヒドが弊害となるいずれの用途(例えば、自転車部品としてのノブ、レバーなど)にも使用可能であるが、自動車部品や電気・電子部品(能動部品や受動部品など)、建材・配管部品、日用品(生活)・化粧品用部品、及び医用(医療・治療)部品として好適に使用される。
- [0126] より具体的には、自動車部品としては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのキャリアープレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などの機構部品が例示できる。
- [0127] 電気・電子部品(機構部品)としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材[例えば、カセットテープレコーダなどのオーディオ機器、VTR(ビデオテープレコーダー)、8mmビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセサー、コンピューターなど

のOA(オフィスオートメーション)機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボードなど]などが例示できる。具体的には、シャーシ(基盤)、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品(例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど)、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、8mmビデオテープカセット、フロッピー(登録商標)ディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品(テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど)、ディスクカートリッジ部品(ディスクカートリッジの本体(ケース)、シャッター、クランピングプレートなど)などが挙げられる。

- [0128] さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、ファスナー類(スライドファスナー、スナップファスナー、面ファスナー、レールファスナーなど)、文具、リップクリーム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品に好適に使用される。

### 実施例

- [0129] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。
- [0130] なお、実施例及び比較例において、成形性(金型付着物の量)、乾式及び湿式での成形品からのホルムアルデヒドの発生量、並びに染み出し性について、以下のようにして評価した。

- [0131] [成形性(金型付着物の量)]

ポリアセタール樹脂組成物で形成されたペレットから特定形状の成形品(径20mm×1mm)を、30t射出成形機を用いて連続成形(100ショット)し、金型付着物の程度を5段階に評価した。なお、数値が大きい程、金型付着物が少ない、すなわち、モールドデポジットが少ないことを意味する。

[0132] [乾式での成形品からのホルムアルデヒド発生量]

試験片(2mm×2mm×50mm)10個(総表面積約40cm<sup>2</sup>)の樹脂サンプルを密閉容器(容量20mL)に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mLをシリンジにて注入した。この水溶液のホルムアルデヒド量を、JISK0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量(μg/cm<sup>2</sup>)を算出した。

[0133] [湿式での成形品からのホルムアルデヒド発生量及び染み出し性]

平板状試験片(100mm×40mm×2mm;総表面積85.6cm<sup>2</sup>)を蒸留水50mlを含むポリエチレン製瓶(容量1L)の蓋に2枚吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置した後、室温で1時間静置した。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルムアルデヒド量をJISK0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒド発生量(μg/cm<sup>2</sup>)を算出した。

[0134] さらに、試験後の平板状試験片の成形品の表面を観察し、染み出し物の程度を以下の基準で評価した。

○:全く染み出しが見られない

△:僅かな染み出しが見られる

×:著しい染み出しが見られる。

[0135] 実施例1～13、及び18～20

ポリアセタール樹脂コポリマー100重量部に、多環式芳香族カルボン酸ヒドラジド、酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、着色剤、耐候(光)安定剤を表1及び表2に示す割合でプリブレンドした後、1ヶ所のベント口を有する30mm径の二軸押出機の主フィード口に投入して熔融混合し、ペレット状の組成物を調製した。得られたペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、試験片からのホルムアルデヒド発生量の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0136] 実施例14～16

ポリアセタール樹脂コポリマー(a-1)95重量部に、多環式芳香族カルボン酸ヒドラジド(b-1)、酸化防止剤(c-1)、加工安定剤(d-1)、耐熱安定剤(e-1)を表2に示す割合でプリブレンドした後、1ヶ所のベント口を有する30mm径の二軸押出機の主

フィード口から投入するとともに、ポリアセタール樹脂コポリマー(a-1)の粉粒体5重量部と耐熱安定剤[実施例14では(e-5)、実施例15では(e-6)、実施例16では(e-7)の耐熱安定剤]0.05重量部との混合物をベント口の後に設定したサイドフィード口から投入して熔融混合し、ペレット状の組成物を調製した。得られたペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、試験片からのホルムアルデヒド発生量の評価を行った。結果を表2に示す。

[0137] 実施例17

ポリアセタール樹脂コポリマー95重量部に、酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤を表2に示す割合でプリブレンドした後、1ヶ所のベント口を有する30mm径の二軸押出機の主フィード口から投入するとともに、ポリアセタール樹脂コポリマーの粉粒体5重量部と多環式芳香族カルボン酸ヒドラジド0.1重量部との混合物をベント口の後に設定したサイドフィード口から投入して熔融混合し、ペレット状の組成物を調製した。得られたペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、試験片からのホルムアルデヒド発生量の評価を行った。結果を表2に示す。

[0138] 比較例1～6

比較のために、カルボン酸ヒドラジド化合物を添加しない例、単環式芳香族カルボン酸ヒドラジドを添加した例について、上記と同様にして評価した。結果を表3に示す。

[0139] 実施例および比較例で使用したポリアセタール樹脂コポリマー、カルボン酸ヒドラジド化合物、酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、着色剤、耐候(光)安定剤は以下の通りである。

[0140] 1. ポリアセタール共重合体a

(a-1): ポリアセタール樹脂コポリマー(メルトインデックス=9g/10分)

(a-2): ポリアセタール樹脂コポリマー(メルトインデックス=27g/10分)

尚、上記メルトインデックスは、ASTM-D1238に準じ、190℃、2169gの条件下で求めた値(g/10分)である。

[0141] 2. 芳香族カルボン酸ヒドラジドb

(b-1): 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド

- (b-2): 1, 4-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド
- (b-3): 3-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸ヒドラジド
- (b-4): 6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸ヒドラジド
- (b-5): ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸ジヒドラジド
- (b-6): 4'-ヒドロキシビフェニル-4-カルボン酸ヒドラジド
- (b-7): 安息香酸ヒドラジド
- (b-8): イソフタル酸ジヒドラジド
- (b-9): サリチル酸ヒドラジド。

[0142] 3. 酸化防止剤c

- (c-1): トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]
- (c-2): ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]
- (c-3): 2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)。

[0143] 4. 加工安定剤d

- (d-1): エチレンビスステアリルアミド
- (d-2): モンタン酸エステル[東洋ペトロライト(株)製、LUZA WAX-EP]
- (d-3): ポリエチレングリコール[分子量: 35000]。

[0144] 5. 耐熱安定剤(有機カルボン酸金属塩、アルカリ土類金属塩、塩基性窒素化合物)  
e

- (e-1): クエン酸カルシウム
- (e-2): 12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム
- (e-3): ステアリン酸マグネシム
- (e-4): 酸化マグネシウム
- (e-5): アラントイン
- (e-6): ビウレア
- (e-7): セバシン酸ジヒドラジド
- (e-8): ナイロン6-66-610。

[0145] 6. 着色剤f

(f-1):カーボンブラック(アセチレンブラック)

7. 耐候(光)安定剤g

(g-1):2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール

(g-2):ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート。

[0146] [表1]





[0147] [表2]

表2

	実施例									
	14	15	16	17	18	19	20			
ポリブタ-1-ジメチルシロキサン- (重量部)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
芳香族カルボン酸トリアゾ (重量部)	b-1 0.1	b-1 0.1	b-1 0.1	b-1 0.1	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.3	b-3 0.3
酸化防止剤 c (重量部)	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.03	c-1 0.3	c-1 0.03	c-1 0.3	c-1 0.3
加工安定剤 d (重量部)	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-2 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2
耐熱安定剤 e (重量部)	e-1 e-5 0.03 0.05	e-1 e-6 0.03 0.05	e-1 e-7 0.03 0.05	e-1 e-8 0.03 0.05	e-2 0.1	e-1 0.1	e-2 0.1	e-1 0.1	e-2 0.1	e-2 0.1
着色剤 f (重量部)	—	—	—	—	f-1 0.5	—	f-1 0.5	—	f-1 0.5	f-1 0.5
耐候(光)安定剤 g (重量部)	—	—	—	—	—	g-1 g-2 0.4 0.2	—	g-1 g-2 0.4 0.2	—	—
成形性(ヒートデフォーマ シット)	3	5	3	4	4	4	4	4	4	4
熱劣化発生量 乾式(μg/cm <sup>2</sup> )	0.04	0.03	0.04	0.05	0.11	0.19	0.09	0.19	0.09	0.09
熱劣化発生量 湿式(μg/cm <sup>2</sup> )	0.05	0.05	0.06	0.06	0.13	0.22	0.11	0.22	0.11	0.11
染み出し特性	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○

[0148] [表3]

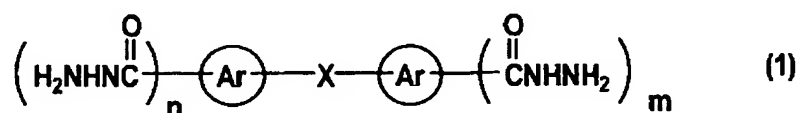
表 3

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
ポリセーラル樹脂コポリマー a (重量部)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
芳香族カルボン酸ヒドライド b (重量部)	—	b-7 0.3	b-8 0.3	b-7 0.3	b-8 0.3	b-9 0.3
酸化防止剤 c (重量部)	c-1 0.3	—	—	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3
加工安定剤 d (重量部)	d-1 0.2	—	—	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2
耐熱安定剤 e (重量部)	e-1 0.03	—	—	e-2 0.1	e-2 0.1	e-2 0.1
着色剤 f (重量部)	—	—	—	—	—	—
耐候(光)安定剤 g (重量部)	—	—	—	—	—	—
成形性(モールドデポジット)	5	1	1	1	1	2
ホルムアルデヒド発生量 乾式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	4.11	0.06	0.04	0.06	0.04	0.07
ホルムアルデヒド発生量 湿式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	1.62	0.09	0.06	0.12	0.09	0.41
染み出し特性	○	×	×	×	×	×

表より明らかなように、比較例に比べて、実施例の樹脂組成物は、ホルムアルデヒドの発生量が極めて少ないため、作業及び使用環境を大きく改善できる。さらに、成形加工性(モールドデポジット)を向上するとともに、染み出しを防止して、成形品の品質を向上できる。

## 請求の範囲

- [1] ポリアセタール樹脂と、カルボン酸ヒドラジドとで構成されたポリアセタール樹脂組成物であって、前記カルボン酸ヒドラジドが、置換基を有していてもよい多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドであるポリアセタール樹脂組成物。
- [2] カルボン酸ヒドラジドが、(i)縮合多環式芳香族カルボン酸ヒドラジド、(ii)下記式(1)  
[化1]



(式中、Arは芳香族炭化水素環を示し、Xは直接結合、アルキレン基、(チオ)エーテル基、カルボニル基、スルホキシド基、スルホン基、又は二価の芳香族性基を示し、mは1～4の整数を示し、nは0～4の整数を示す)

で表されるポリアリールカルボン酸ヒドラジド、及び(iii)これらに対応するオキシカルボン酸ヒドラジドから選択された少なくとも一種で構成されている請求項1記載の樹脂組成物。

- [3] カルボン酸ヒドラジドが、(i)縮合多環式 $\text{C}_{10-40}$ アレーンカルボン酸ヒドラジド、(ii)式(1)においてXが直接結合、直鎖又は分岐 $\text{C}_{1-10}$ アルキレン基、(チオ)エーテル基、カルボニル基、スルホキシド基、又はスルホン基であるビス $\text{C}_{6-14}$ アリールカルボン酸ヒドラジド、及び(iii)これらに対応するオキシカルボン酸ヒドラジドから選択された少なくとも一種で構成されている請求項1記載の樹脂組成物。
- [4] カルボン酸ヒドラジドの割合が、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001～20重量部である請求項1記載の樹脂組成物。
- [5] さらに、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候(光)安定剤、耐衝撃性改良剤、撓動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択された少なくとも一種を含む請求項1記載の樹脂組成物。
- [6] 酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤及び耐候(光)安定剤が、分子内に実質的にエステル結合を含まない請求項5記載の樹脂組成物。

- [7] 酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系化合物及びヒンダードアミン系化合物から選択された少なくとも一種で構成されている請求項5記載の樹脂組成物。
- [8] 加工安定剤が、長鎖脂肪酸又はその誘導体、ポリオキシアルキレングリコール及びシリコン系化合物から選択された少なくとも一種を含む請求項5記載の樹脂組成物。
- [9] 耐熱安定剤が、塩基性窒素化合物、ホスフィン系化合物、有機カルボン酸金属塩、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、ハイドロタルサイト及びゼオライトから選択された少なくとも一種を含む請求項5記載の樹脂組成物。
- [10] 耐熱安定剤が、有機カルボン酸のアルカリ土類金属塩及びアルカリ土類金属酸化物より選択された少なくとも一種を含む請求項5記載の樹脂組成物。
- [11] 耐熱安定剤が、オキシ酸のアルカリ土類金属塩を含む請求項5記載の樹脂組成物。
- [12] 耐候(光)安定剤が、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、シアノアクリレート系化合物、シュウ酸アニリド系化合物及びヒドロキシアリール-1, 3, 5-トリアジン系化合物から選択された少なくとも一種で構成されている請求項5記載の樹脂組成物。
- [13] 耐衝撃性改良剤が、熱可塑性ポリウレタン及びアクリル系コアシェルポリマーから選択された少なくとも一種で構成されている請求項5記載の樹脂組成物。
- [14] 摺動性改良剤が、オレフィン系ポリマー、シリコン系樹脂及びフッ素系樹脂から選択された少なくとも一種で構成されている請求項5記載の樹脂組成物。
- [15] ポリアセタール樹脂と、置換基を有していてもよい多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドとを押出機を用いて熔融混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法であって、少なくとも前記多環式芳香族カルボン酸ヒドラジドを押出機のサイドフィード口からフィードして混合する製造方法。
- [16] 請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物で形成されている成形品。
- [17] (1) 温度80℃で24時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup>当り1.0  $\mu$ g以下、及び／又は(2) 温度60℃、飽和湿度の密閉空間で3時間保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup>当り1.2  $\mu$ g

以下である請求項16記載の成形品。

- [18] 自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品又は医用部品である請求項16記載の成形品。